Aus dem Pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

Zur Oxydimetrie mit Caporit und Chloramin.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Kurt Jacobs.
aus Bad Kreuznach / Nahe

Promotion: 27. April 1932.

Breslau 1932.

Druck von Leopold Freund, Breslau 1, Herrenstraße 30.

Referent: Professor Dr. Rupp.
Korreferent: Professor Dr. Biltz.

Examen rigorosum: 25. Februar 1932.

Gedruckt mit Genehmigung
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543117_0100

Zur Oxydimetrie mit Caporit und Chloramin.

Inhalts-Verzeichnis.

I.
Leitlinie.

II.
Experimentelles.

		Seite
1.	Bereitung und Einstellung von $^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit, $^{n}/_{10}$-Chloramin und $^{n}/_{10}$-Caporit	8
2.	Beständigkeits-Prüfung von $^{n}/_{10}$-Caporit	9
3.	Cyanid-Bestimmung	10
4.	Rhodanid-Bestimmung	11
5.	Zur Bestimmung von Phosphorigsäure, Phosphiten	13
6.	Bestimmung von Hypophosphiten	16
7.	Arsenit-Bestimmung	17
8.	Wasserstoffperoxyd-Bestimmung	18
9.	Bestimmung von Schwefligsäure und Sulfiten . .	19
10.	Bestimmung von Sulfiden	20
11.	Bestimmung von Ammon-Verbindungen	22
12.	Harnstoff-Bestimmung	25
13.	Oxalsäure-Bestimmung	27
14.	Formaldehyd-Bestimmung	28
15.	Zur Bestimmung der „Chlorzahl" von Wässern.	30

I.

Leitlinie.

$^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit-Lösung ist ein titrimetrisch vielfach verwertbares, aber dennoch wenig gebrauchtes Oxydationsmittel. Die Herstellung aus Natronlauge und Chlor ist unbequem und die Titerbeständigkeit gering. Filtrierte Chlorkalklösung bildet einen wenig beliebten Ersatz, weil sie sich ständig trübt und ebenfalls wenig titerfest ist.

Zwei klar oder fast klar lösliche, feste Hypochlorit-Präparate des Handels sind „Chloramin" (Heyden) und „Caporit". Das letztere, ein mit Kochsalz auf ca. 70% „aktives Chlor" eingestelltes Calciumhypochlorit, ist bislang für analytische Zwecke so gut wie unbeachtet geblieben. Das erstere, p-Toluolsulfonchloramidnatrium soll in Wasser zu Toluolsulfamin und Natriumhypochlorit hydrolysieren,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\cdot N\begin{cases}Na\\Cl\end{cases}\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\cdot NH_2\end{cases} + NaOCl,$$

und wäre hiernach als ein stabilisiertes Natriumhypochlorit betrachtbar, zumal die Lösung außerordentlich beständig ist.

Verhält sich das so, dann war zu erwarten, daß Chloraminlösung ein gleich stark und gleich rasch oxydierendes Agens ist wie Natriumhypochlorit. — Inwieweit dies zutrifft, untersuchte ich an vergleichenden titrimetrischen Bestimmungsreihen mit Anwendung von $^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit und $^{n}/_{10}$-Chloramin.

Eine weitere Parallelreihe diente zur eingehenden Orientierung über die oxydimetrische Brauchbarkeit von $^{n}/_{10}$-Caporit.

Ließen einzelne von E. Rupp mit W. Brachmann, O. Lemke und F. Lewy[1]) bearbeitete Bestimmungsweisen mit Chloramin schon vermuten, daß die Wirkungs-Geschwindigkeit des Chloramins jener des Natriumhypochlorits teilweise nachsteht, so war doch von Caporit weitgehende Uebereinstimmung zu erwarten. Bestätigte sich diese und die weitere Erwartung, daß Caporit titerbeständiger ist, so mochte dessen $^{n}/_{10}$-Lösung der zweckmäßigste Ersatz für $^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit sein.

---

[1]) Dissertationen der letzteren (Breslau).

II.

Experimentelles.

Bereitung und Einstellung von $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit, $^n/_{10}$-Chloramin und $^n/_{10}$-Caporit.

$^n/_{10}$-Natriumhypochlorit: In eine zu 500 ccm ergänzte eiskalte Lösung von 25 g Natriumhydroxyd leitet man in langsamem Strome 17,5—18 g gewaschenes Chlorgas ein.

100 ccm zum Liter verdünnt entsprechen einer ca. $^n/_{10}$-Lösung.

$$\text{Nach } \underbrace{2\,Na\,OH}_{80} + \underbrace{Cl_2}_{71} = Na\,O\,Cl + Na\,Cl + H_2O$$

enthält die in obigem Verhältnis aus gutem Aetznatron des Handels bereitete Lösung nur geringen Alkali-Ueberschuß.

$^n/_{10}$-Chloramin: 14,5 g Chloramin (Heyden) rein im Liter entsprechen sehr angenähert einer Zehntelnormal-Lösung.

$$\underbrace{1\ Chloramin}_{281{,}64} = 1\,Na\,O\,Cl = 2\,Thiosulfat.$$

$^n/_{10}$-Caporit: „Caporit" ist die als eingetragenes Warenzeichen geschützte Benennung für Calciumhypochlorit zu Heil- und Desinfektionszwecken. Es ist aus praktischen Gründen mit Kochsalz auf rund 66,66% Ca $(O\,Cl)_2$-Gehalt eingestellt.

$$\text{Nach: } \underbrace{Ca\,(O\,Cl)_2}_{143} = 4\,J = 4\,Thiosulfat \text{ ist}$$

also das Normalgewicht des Caporits gewissermaßen um die Hälfte höher als das von Calciumhypochlorit; statt 35,75 = 53,6, d. h. rund 60. Zur Bereitung von ca. $^n/_{10}$-Caporit löst man also 6—6,5 g Caporit zum Liter und filtriert in eine braune Glasstopfenflasche.

Jodometrische Titerermittelung: Man verfährt bei den drei Lösungen in gleicher Weise.

20 ccm fraglicher Zehntellösung werden mit ca. 30 ccm Wasser in eine Glasstöpselflasche verbracht, mit 0,5—1 g Jodkalium versetzt und mit 5—10 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach ½—1 Minute wird das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat titriert (Stärkelösung als Indikator).

Ebenso erfolgte allenthalben die Rückmessung von Hypochlorit- und Chloramin-Ueberschüssen mit $^n/_{10}$-Thiosulfat nach Jodkaliumzusatz und Salzsäuerung.

Beständigkeits-Prüfung von $^{n}/_{10}$-Caporit.

Aus zwei verschiedenen Caporit-Sorten wurden ca. zehntelnormale Lösungen bereitet und nach verschiedenen, insgesamt 1 Jahr dauernden Zeitfristen mit je 20 ccm immer wieder der jodometrische Titer bestimmt. Die Lösungen waren teils filtriert, teils unfiltriert, teils in farblosen Flaschen am Fenster, teils in braunen Flaschen aufbewahrt worden. Die Titerrückgänge sind in % des Anfangstiters = 100 angegeben.

I. Caporit filtriert in helle Flasche		Filtriert in dunkle Flasche	
10. 6. 29	Anfangstiter = 100	Anfangstiter = 100	
10. 7. 29	Titer-Rückgang:	1,75%	Titer-Rückgang: 0.75%
26 7. 29	„	2.76%	„ 1.25%
29. 10. 29	„	4.92%	„ 2.41%
2. 12. 29	„	6.54%	„ 2 56%
19. 2. 30	„	9 77%	„ 3.76%
29. 4. 30	„	10.77%	„ 4 26%
14. 7. 30	„	15.92%	„ 5.47%

II. Caporit filtriert in braune Flasche		Nicht filtriert in braune Flasche, trüb	
31. 10. 29	Anfangstiter = 100	Anfangstiter = 100	
2. 12. 29	Titer-Rückgang:	0.02%	Titer-Rückgang 35.96%
19. 2. 30	„	1.67%	„ 41.72%
29 4. 30	„	1 78%	„ 58.98%
14 7. 30	„	3 59%	„ 87.41%

Man sieht, die Beständigkeit der nach Bereitung filtrierten und in dunkler Flasche aufbewahrten $^{n}/_{10}$-Caporitlösung ist eine recht befriedigende. Ihr Titer war nach Jahresfrist nur um 3,6 bis 5,5% zurückgegangen.

$^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit-Lösung ist weit unbeständiger. Deren Titerrückgang binnen Jahresfrist betrug 40—50%.

$^{n}/_{10}$ - Na O Cl wie oben bereitet		$^{n}/_{10}$-Na O Cl mit 0.5% Na OH-Ueberschuß	
10 6. 29	Anfangstiter = 100	Anfangstiter = 100	
10. 7. 29	Titer-Rückgang:	2.5 %	Tite.-Rückgang: 8.25%
26. 7. 29	„	4 76%	„ 15.5 %
29. 10. 29	„	12.29%	„ 29.22%
2. 12. 29	„	12.76%	„ 30.08%
19. 2. 30	„	33.83%	„ 34.0 %
29. 4. 30	„	38 34%	„ 35.75%
14. 7. 30	„	51.24%	„ 40.45%

Bemerkenswert ist, daß die vom anfänglichen, an sich geringfügig scheinenden Bodensatz nicht befreite Caporitlösung rapiden Titerverfall aufweist. Hier muß ein Katalysator im Spiel sein, und es ist zu vermuten, daß es sich um abfiltrierbares

Eisenhydroxyd (aus Kalk) handelt, das, wenn auch nicht so intensiv wie Kobaltoxyd, aus Calciumhypochlorit Sauerstoff entbindet:

$$Ca \begin{matrix} O\,Cl \\ O\,Cl \end{matrix} = Ca\,Cl_2 + O_2$$

Die widerspruchsvollen Literaturangaben zur Beständigkeit von Chloramin-Lösungen beruhen gewiß auf ähnlicher Ursache. Ich fand die Titerfestigkeit von $^n/_{10}$-Chloramin aus reinem Präparat „Heyden" immer ausgezeichnet und der Versuchsreihe von E. Rupp und O. Lemke[2]) entsprechend, wonach ein Titer-Rückgang nach 15 Wochen nicht feststellbar war.

Cyanid-Bestimmung.

Cyanide sind durch alkalische Natriumhypochloritlösung rasch und glatt zu Cyanaten oxydierbar. Z. B.:

K Cy + Na O Cl = K Cy O + Na Cl
1 K Cy = 1 Na O Cl = 2 J = 2 Thiosulfat
3,25 mg K Cy = 1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Zur quantitativen Bestimmung macht man nach J. Bicskei[3]) ein geeignetes Volumen $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit deutlich ätzalkalisch (5-10 ccm n-Na O H) und läßt die Cyanidlösung aus der Pipette hinzufließen. Hierauf wird der Na O Cl-Ueberschuß zurückgemessen. D. h. man fügt 1—2 g Jodkalium hinzu, säuert mit verd. Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Eine entsprechende Versuchsreihe gab sehr gute Befunde, nämlich 100—100,2% des durch Kontrollanalyse ermittelten Sollwertes.

Mit $^n/_{10}$-Caporit: Je 20 ccm Cyanidlösung = 0,058 g K Cy wurden mit ca. 30 ccm Wasser in eine Glasstöpselflasche gespült, mit 0—10 ccm ca. n-Natronlauge (5%ig) alkalisiert und dann unter Umschwenken mit 25 ccm $^n/_{10}$-Caporit versetzt.

Nach 3—5 Minuten wurde wie oben der Caporit-Ueberschuß titriert.

Na OH-Zusatz	$^n/_{10}$-Thio-Verbrauch für K Cy.
0 ccm	18.35 ccm = 102.8 %
1 „	17.95 „ = 100.5 %
1 „	18.0 „ = 100.9 %
3 „	17.9 „ = 100.28 %
3 „	17.85 „ = 100 %
5 „	17.85 „ = 100 %
5 „	17.85 „ = 100 %
10 „	17.85 „ = 100 %

[2]) Pharm. Zentral-Halle 1925, 35.
[3]) Z. anorg. Ch. 160 (1927) 271

Die Befunde sind genau gleich wie jene mit Natriumhypochlorit. Auch die Oxydationsgeschwindigkeit ist dieselbe. Auf leichte Alkalisierung muß geachtet werden. Laugenüberschuß schadet nicht.

Der Ueberwert bei Alkalimangel dürfte durch spurweise Hydrolyse des Cyanates zu Ammoniak und entsprechendem Hypohalogenitverbrauch verursacht werden.

1.) $CNOK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$
2.) $2NH_3 + 3NaOCl = N_2 + 3NaCl + 3H_2O$

Voraussetzung der chlorometrischen Cyanidbestimmung ist die Abwesenheit von Ammoniumverbindungen.

Mit $^n/_{10}$-Chloramin: Es entsprechen nach:

$C_6H_4CH_3SO_2NNaCl + H_2O = C_6H_4CH_3SO_2NH_2 + NaOCl$
1 Chloramin = 1 Na O Cl = 1 K Cy = 2 Thiosulfat,
0,00325 g K Cy = 1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 1 ccm $^n/_{10}$-Thio.

Wie bei der Caporit-Reihe wurden nach F. Lewy (l. c) 20 ccm der alkalisch gemachten K Cy-Lösung mit $^n/_{10}$-Chloramin angesetzt und weiterbehandelt. Die Oxydation verläuft sehr viel träger. Erst nach ca. zweistündiger Reaktionsdauer erhält man stimmende Cyanid-Befunde. Sicherheitshalber titriert man also erst nach drei Stunden den Chloramin-Ueberschuß zurück. Längeres Zuwarten ist unschädlich.

Zusammenfassung: Cyanide sind in alkalisch gemachter Lösung mit $^n/_{10}$-Caporit gleich rasch bestimmbar wie mit $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit. Die Oxydation verläuft momentan. 3—5 Minuten lange Einwirkungsdauer ist also sicher ausreichend. $^n/_{10}$-Chloramin ist unhandlicher, weil eine dreistündige Reaktionsfrist erfordernd.

Rhodanid-Bestimmung.

Die Gehaltsbestimmung von Alkalirhodanid mit alkalisch gemachter $^n/_{10}$-Natriumhypochloritlösung und alsbaldiger Rückmessung des Hypochlorit-Ueberschusses verläuft nach J. Bicskei (l. c.) glatt im Sinne der Gleichung:

$$KCyS + 4NaOCl + 2NaOH = KCyO + Na_2SO_4 + 4NaCl + H_2O$$

1 (Cy S)' = 4 Na O Cl = 8 Thio
1 ccm $^n/_{10}$-Thio = 0,726 mg (Cy S)'
1 ccm $^n/_{10}$-Thio = 1,215 mg K Cy S.

Meine Versuchsreihe dazu gab 99,9—100% des Sollwertes nach argentometrischer Kontrollanalyse. Wesentlich ist den Angaben von Bicskei hinzuzufügen, daß Ammonrhodanid unbrauchbar ist (siehe Kapitel: Ammonsalze).

Mit $^{n}/_{10}$-Caporit: 10 ccm Rhodankaliumlösung = 0,01158 g wurden mit 20 ccm $^{n}/_{10}$-Caporit und wechselnden Mengen Alkali 5 bis 15 Minuten stehen gelassen, dann jodometrisch austitriert.

Stehdauer	Alkalimenge	$^{n}/_{10}$-Thioverbrauch für K Cy S. ccm = % des Sollwertes
5 Minuten	3 ccm	9.58 ccm = 100.5%
5 „	3 „	9.53 „ = 100 %
15 „	3 „	9.58 „ = 100.5%
15 „	3 „	9.63 „ = 101 %
5 „	5 „	9.53 „ = 100 %
5 „	5 „	9.53 „ = 100 %
15 „	5 „	9.53 „ = 100 %
15 „	5 „	9.53 „ = 100 %
5 „	10 „	9.53 „ = 100 %
15 „	10 „	9.53 „ = 100 %

Hiernach ist wie mit $^{n}/_{10}$-Natriumhypochlorit zu verfahren. Man mache gehörig alkalisch (5—10 ccm 5—10%iger Lauge), da gänzlicher Alkalimangel zu beträchtlichen Ueberwerten führt. Rhodanidmenge und $^{n}/_{10}$-Caporit-Volumen bemesse man nach allgemein gültiger Norm so, daß jedenfalls etwa ⅓ des Oxydationsmittels im Ueberschuß bleibt, dann ist Fünfminuten-Reaktionsdauer sicher ausreichend. Mehr schadet nicht. Ammonsalze stören.

Mit $^{n}/_{10}$-Chloramin: 20 ccm $^{n}/_{10}$-Lösung wurden mit 10 ccm Rhodanid = 0,01158 g K Cy S vor der Rücktitration des Chloramin-Ueberschusses mit und ohne Alkali 5—60 Minuten stehengelassen. Gemäß Versuchsreihe sind die Endprodukte der Oxydation des Rhodanids dieselben. Es entspricht:

1 K Cy S = 4 Chloramin = 8 Thio
0,001215 g K Cy S = 1 ccm $^{n}/_{10}$-Chloramin
= 1 ccm $^{n}/_{10}$-Thio.

Der Ablauf ist jedoch weit schleppender, erfordert eine Stunde Reaktionsdauer und Abwesenheit von Alkali. Schon ganz geringe OH'-Konzentration verhindert nahezu jegliche Umsetzung.

Stehdauer	Alkalizusatz	$^n/_{10}$-Chloraminverbrauch für K Cy S. ccm = % des Sollwertes
5 Minuten	—	5.00 ccm = 51.27%
5 „	—	5.00 „ = 51.27%
15 „	—	9.10 „ = 95.84%
15 „	—	9.10 „ = 95.84%
30 „	—	9.40 „ = 99.05%
45 „	—	9.40 „ = 99.05%
60 „	—	9.75 „ = 100 %
60 „	—	9.75 „ = 100 %
60 „	—	9.75 „ = 100 %
30 „	0.5 ccm	0.5 „ = 5.13%
60 „	0.5 „	0.65 „ = 6.66%
30 „	1.0 „	0.5 „ = 5.13%
60 „	1.0 „	0.3 „ = 3.07%
15 „	3.0 „	0.35 „ = 3.56%
60 „	3.0 „	0.4 „ = 4.10%
30 „	5.0 „	0.75 „ = 7.69%
60 „	10.0 „	0.45 „ = 4.61%
180 „	10.0 „	0.50 „ = 5.13%

Das Beispiel läßt einen sehr beträchtlichen Wirkungs-Unterschied von Hypochloriten einerseits, Chloramin andererseits erkennen.

Zur Bestimmung von Phosphorigsäure, Phosphiten.

Chloramin betreffend ist schon von O. Lemke (l. c.) festgestellt, daß die Oxydation in neutraler oder alkalisierter Lösung viel zu träge verläuft, um praktisch-analytisch brauchbar zu sein. Meine Versuche mit Anwendung äußerst milder Säuerungsmittel, wie Borsäure, Abhilfe zu schaffen, schlugen deshalb fehl, weil schon bei geringster H'-Konzentration, und sei sie auch nur durch die Entstehung saurer Reaktionsprodukte hervorgerufen, Zersetzung bezw. Titerveränderung des Chloramins statthat. Man erkennt dies an der Entstehung einer milchigen Trübung bzw. eines kristallinen Niederschlages, der in der Hauptsache aus p-Toluolsulfamid besteht, überdies aber noch aktives Chlor einschließt. Mit Wasser gewaschen und mit saurer Jodkaliumlösung versetzt, macht er Jod frei.

R. Dietzel und K. Täufel [4]) erklären die Säure-Zersetzlichkeit des Chloramins folgendermaßen:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\cdot N\cdot Na\,Cl\end{cases} + 2H^{\cdot} = \underbrace{2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2\cdot NHCl\end{cases}}_{\text{Chloraminsr.}} + 2\,Na^{\cdot}$$

[4]) Apoth.-Ztg. 66. (1929), 990

Die Chloraminsäure soll dann disproportionieren zu:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2 NCl_2 \cdot \end{cases}$$

Toluolsulfamid — Toluolsulfodichloramid.

Sicherlich spielen noch andere Reaktionen mit. Obiges Schema illustriert nur einen Uebergang von aktivem Chlor in den Bodenkörper, aber keinen eigentlichen Schwund, wie er in saurer Lösung sich beträchtlich vollzieht.

Warum sollte in saurer Chloraminlösung nicht Bildung von etwas freier Unterchlorigsäure auftreten können, welche die Methyl- oder $SO_2 \cdot NH_2$-Gruppe in Mitleidenschaft zieht? Es scheint mir dies wahrscheinlich, weil ich die Phosphit-Bestimmung mit anorganischem Hypochlorit durchführen konnte.

Natrium- und Calcium-Hypochlorit sind gleich brauchbar. Ich beschränke mich daher auf die Wiedergabe der wesentlichen Versuche mit $^n/_{10}$-Caporit.

Zahlreiche Orientierungsreihen waren nötig, um denjenigen Acidifikator zu finden, der ohne spezielle Pufferlösung dem Oxydationsgemisch die günstigste Säurestufe verleiht. In neutralem bezw. alkalischem Medium schleppt die Oxydation. Uebersäuerung bezw. HOCl-Bildung alteriert den Hypochlorit-Titer.

Die obwaltenden Verhältnisse erhellen aus folgender Uebersichtsreihe, bei der 20 ccm $^n/_{10}$-Caporit mit einer bis 5 ctg H_3PO_3 enthaltenden Phosphorigsäure-Lösung (jodometr. kontrolliert) unter wechselnden Bedingungen zusammengebracht wurden.

$1\ H_3PO_3 = 1\ H_3PO_4 = \frac{1}{2}\ Ca(OCl)_2 = 2$ Thio.
$0{,}0041$ g $H_3PO_3 = 1$ ccm $^n/_{10}$-Lösung.

Zusatz:	Stehdauer	Befund in % des Sollwertes	Bemerkungen
—	15 Minuten	101.5 %	
—	30 „	102.4 %	
1 ccm Na OH 5% g	15 „	35 %	
1 ccm „	30 „	48 %	
5 ccm „	15 „	3.4 %	
5 ccm „	30 „	3.88%	
0.5 g Na H CO_3	30 „	100.2 %	10 ccm H_3PO_3-Lösg. bei 20 ccm $^n/_{10}$-Caporit-Vorlage
0.5 g „	60 „	101.5 %	
1 g „	15 „	98 45%	
1 g „	30 „	101.0 %	
1 g „	60 „	101.9 %	
1.5 g „	30 „	99.81%	
2 g „	5 „	99.81%	
2 g „	30 „	101.3 %	
3 g „	5 „	100 8 %	
3 g „	30 „	100 3 %	

Zusatz:	Stehdauer	Befund in % des Sollwertes	Bemerkungen
0.5 g $Na H_2 PO_4$	1 Minute	96.04%	
0.5 g „	5 Minuten	100 %	
0.5 g „	15 „	100 %	
1 g „	1 „	97.31%	
1 g „	5 „	100 %	
1 g „	15 „	100 %	
2 g „	5 „	102.8 %	
2 g „	15 „	102.8 %	10 ccm $H_3 PO_3$-Lösg. bei 20 ccm n/10-Caporit-Vorlage
4 g „	5 „	103.4 %	
4 g „	15 „	103.4 %	
0.5 g $H_3 BO_3$	5 „	79.74%	
0.5 g „	5 „	83.81%	
0.5 g „	10 „	95.09%	
0.5 g „	10 „	96.54%	
0.5 g „	15 „	100.5 %	
0.5 g „	15 „	100.5 %	
0.5 g „	15 Min. Im Dunkeln stehend	100.3 %	
0.5 g „	15 Min. Im Dunkeln stehend	100.3 %	
0.5 g „	15 Minuten	100 %	5 ccm $H_3 PO_3$-Lösg bei 20 ccm n/10-Caporit-Vorlage
0.5 g „	15 „	100 %	
1.0 g „	15 „	100 %	20 ccm $H_3 PO_3$-Lösg bei 45 ccm n/10-Caporit-Vorlage
1.0 g „	15 „	100 %	

Als tauglichster Zusatzstoff erscheint hiernach Borsäure. Man hat sich jedoch in deren Menge auf ca. 1 g zu beschränken, da bei höherem Zusatz der Caporittiter unter Umständen ein wenig nachläßt. Aus demselben Grunde wird man die Reaktionsfrist nicht über die ausreichende Zeit von 15—20 Minuten ausdehnen. Tabelle hierzu:

$H_3 BO_3$-Zusatz g	Stehdauer	Titerrückgang ccm
0.5	1/2 Stunde	±
0.5	1/2 „	±
0.5	1 „	0.05
0.5	1 „	0.05
1.0	1/2 „	0.05
1.0	1/2 „	0.05
1.0	1 „	0.05
1.0	1 „	0.05
3.0	1/2 „	0.05
3.0	1 „	0.05
5.0	3 „	0.15
3.0	1/2 „	0.2
5.0	3 „	0.3
5.0	15 Stunden	0.3

Zusammengefaßt ergibt sich folgende Bestimmungsweise für Phosphorigsäure mit n/10-Caporit: 20 ccm n/10-Caporit werden in einer 250 ccm Glasstöpselflasche mit 0,5 bis höchstens

1,0 g Borsäure kräftig geschüttelt. Dann fügt man nach Abspülen der Glaswandung mit dest. Wasser 5 bis 10 ccm einer bis 0,5%igen Phosphorigsäure-Lösung zu, läßt 15 Minuten stehen und titriert nach Zugabe von 1,0 g Jodkalium und 10 ccm verd. Salzsäure das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Bestimmung von Hypophosphiten.

Pharmazeutisch interessiert besonders die Gehaltsbestimmung von Calciumhypophosphitpräparaten. Meine Versuchsreihen erstrecken sich daher auf dieses. Die Kontrollanalysen wurden nach E. Rupp und Kroll [5]) bromometrisch durchgeführt.

Die Aussichten für eine praktisch befriedigende Bestimmungsweise mit $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit oder Caporit waren nicht günstig, da die Oxydation der Unterphosphorigsäure in Stufen verläuft:

$$H_3PO_2 \longrightarrow H_3PO_3 \longrightarrow H_3PO_4,$$

deren erste am leichtesten in kräftig saurer Lösung erreicht wird, während das Optimum der zweiten mehr nach $p_H = 7$ liegt. So ist die Unterphosphorigsäure z. B. jodometrisch nur so bestimmbar, daß man mit überschüssiger $^n/_{10}$-Jodlösung zunächst in schwefelsaurer Lösung ansetzt, dann mit Natriumbikarbonat neutralisiert und nochmals eine Stunde stehen läßt.[6])

Bei direkter Einwirkung in neutraler Lösung bleibt Jod völlig unwirksam.

Mit $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit oder Caporit können sehr angenähert richtige Befunde erreicht werden, wenn man mit Borsäure acidifiziert. Da man hiermit aber nur auf eine sehr geringe Säurestufe kommt, ist die Oxydation sehr träge und erfordert 15—20 Stunden. Praktische Bedeutung hat das Verfahren daher nicht.

Ganz unbrauchbar ist Chloramin, da es keinerlei Säuerung verträgt und in neutraler Lösung sich ganz inaktiv verhält.

Zugabe	Stehdauer	$^n/_{10}$ - Choraminverbrauch ccm = % des Sollwertes
0.5 g $NaHCO_3$	5 Min.	0.11 ccm = ca 1%
0.5 g „	15 „	0.11 „ = ca 1%
0.5 g „	30 „	0.11 „ = ca. 1%
0.5 g „	15 „ Im	0.41 „ = 3.67%
0.5 g „	30 „ Warmbad	0.56 „ = 5.02%
0.5 g „	60 „	0.16 „ = 1.43%
0.5 g „	2 Stunden	0.36 „ = 3.23%
0.5 g „	20 „	0.26 „ = 2.33%
0.5 g H_3BO_3	17 „	0.3 „ = 2.7 %
0.5 g „	17 „	0.3 „ = 2.7 %
1.0 g „	17 „	0.65 „ = 5.8 %
1.0 g „	17 „	0.65 „ = 5.8 %

[5]) Archiv d. Pharmaz. 249, 1911, 493
[6]) Rupp, Arch. d. Pharmaz. 240, 1902, 663

Arsenit-Bestimmung.

Arsenigsäure ist mit Chloramin sehr bequem und scharf titrierbar. Man pipettiert nach A. Noll [7]) 10—50 ccm der Arsenitlösung bezw. der durch Natriumbikarbonat schwach alkalisierten Arseniklösung mit höchstens 0,15 g As_2O_3 in einen Titrierbecher, versetzt mit einigen ccm Stärkelösung nebst einem winzigen Splitterchen Jodkalium und titriert mit $^n/_{10}$-Chloramin auf Blau-Umschlag. Dieser erfolgt präzis auf einen Tropfen Chloramin-Ueberschuß.

2 Chloramin = 1 As_2O_3

1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin = 4,948mg As_2O_3.

Ich versuchte in gleicher Weise mit $^n/_{10}$-Caporit vorzugehen. Der Erfolg war nicht befriedigend. Titriert man bei Gegenwart von sehr wenig Jodkalium, so ist überhaupt kein Indikator-Umschlag wahrnehmbar. Nimmt man mehr Jodkalium, so verschwindet die durch jeden einfallenden Caporit-Tropfen erzeugte Bläuung nur sehr träge und der schließliche Caporit-Verbrauch fällt um etwa 2% zu hoch aus. Bei raschem Titrieren sind die Ueberwerte noch größer. Das alles zeigt an, daß sich eine neben der Arsenit-Oxydation herlaufende Oxydation des Jodions über Jod zu Jodat nicht ganz ausschalten läßt.

KJ-Zusatz	$^n/_{10}$-Caporitverbrauch für 20 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3	
0.01—0.05 g	Kein Umschlag	Soll 20 ccm
0 1 g	20 35 ccm	
0.5 g	20 35—20.4 ccm	

Brauchbare As_2O_3-Werte erhält man nur in umgekehrter Titrier-Reihenfolge, indem man die $^n/_{10}$-Caporitlösung vorlegt und so lange mit der Arsenitlösung versetzt, bis ein von Zeit zu Zeit gezogener Tropfen des Reaktionsgemisches auf Jodkalium-Stärkepapier oder zu einem Tropfen Jodkalium-Stärkelösung [8]) gesetzt, keine Bläuung mehr hervorruft. —

20,33 ccm $^n/_{10}$-Caporit-Vorlage erforderten 20,25—20,3 ccm $^n/_{10}$-As_2O_3. Dieser Bestimmungsweise hängt die Unbequemlichkeit aller Tüpfelverfahren an. Die trägere Reaktionsfähigkeit des Chloramins gestattet in diesem Falle ein weit bequemeres Arbeiten.

---

[7]) Chem. Ztg. 1924, 845.

[8]) 0.1 g Jodkalium in 100 ccm 1%iger Stärkelösung.

Wasserstoffperoxyd-Bestimmung.

Die Oxydation von Hydroperoxyd durch Hypohalogenite verläuft außerordentlich glatt.

Nach der Gleichung:

$$(O\,Cl)' + H_2O_2 = Cl' + H_2O + O_2,$$
$$1\,H_2O_2 = 1\ \text{Hypochlorit} = 2\ \text{Thio}$$

entsprechen 1,701mg H_2O_2 = 1 ccm $^n/_{10}$-Na O Cl
= 1 ccm $^n/_{10}$-Caporit
= 1 ccm $^n/_{10}$-Chloramin.

In nachstehenden Versuchsreihen wurden 20 bezw. 25 ccm $^n/_{10}$-Na O Cl oder $^n/_{10}$-Caporit mit ca. 20 ccm Wasser in eine Titrierflasche gespült und teils direkt, teils nach Alkalizusatz unter Umschwenken mit 5 ccm einer lt. jodometrischer Kontrolle 15,17 mg enthaltenden H_2O_2-Lösung versetzt. Nachdem der entbundene Sauerstoff durch nochmaliges Umschwenken ausgetrieben war, wurde ½—1 g Jodkalium zugefügt, gesäuert und austitriert.

Angewandt	Verbrauch für H_2O_2	Alkalizusatz
25 ccm $^n/_{10}$-Na O Cl	8.92 ccm = 100 %	±
„ „	8.92 ccm = 100 %	2.0 ccm NaOH
„ „	8 92 ccm = 100 %	5.0 ccm NaOH
20 ccm $^n/_{10}$-$Ca(O\,Cl)_2$	8.92 ccm = 100 %	±
„ „	8.92 ccm = 100 %	2.0 ccm NaOH
„ „	8 92 ccm = 100 %	5.0 ccm NaOH

Die Befunde waren bei Na O Cl und Caporit mit und ohne Laugenzusatz gleich präzis.

Wie oben verfahrend, lege man für ein bis 0,02 g H_2O_2 enthaltendes Volumen der zu bestimmenden Lösung 20 ccm $^n/_{10}$-Caporit vor. Die Rückmessung wird alsbald nach mehrfachem Umschwenken vorgenommen.

Versuche mit $^n/_{10}$-Chloramin: In neutraler Lösung reagiert Wasserstoffperoxyd mit Chloramin prinzipiell ähnlich wie mit Hypochloriten, aber so träge, daß etwa eine Stunde als Reaktionsfrist angesetzt werden muß. Alkalizusatz bremst die Umsetzung nahezu ganz ab. — Das Beispiel zeigt besonders deutlich, wie verschieden Chloramin und Hypochlorite sich verhalten können.

Versuchsreihe mit 5 ccm H_2O_2-Lösung und 20 ccm $^n/_{10}$-Chloramin. Sollverbrauch 8,92 ccm = 100%.

Zugabe von Na O H ccm	Stehdauer	$^n/_{10}$-Chloraminverbrauch für H_2O_2 ccm = % des Sollwertes
±	15 Minuten	8.42 = 94.4%
±	30 „	8.89 = 99.6%
±	1 Stunde	8 92 = 100 %
±	3 „	8 92 = 100 %
0.5	1 „	0.97 = 10 8%
1.0	1 „	3.02 = 33 8%
3 0	1 „	4.72 = 52 8%
5.0	1 „	5 22 = 58.5%
0.5	1½ „	1.02 = 11.3%
1	1½ „	1.38 = 15.4%
3	1½ „	4 96 = 55.6%
0.5	5 „	0.52 = 5.83%
1	5 „	0.87 = 9.75%
3	5 „	0.07 = 0.78%
5	5 „	0.02 = — %

Bestimmung von Schwefligsäure und Sulfiten.

Schwefligsäure und Sulfit werden durch Hypochlorit augenblicklich oxydiert.

$$1\ S O_2 + 1\ Na\ O\ Cl = 1\ S O_3 + Na\ Cl,$$

1 S O_2 = 1 Na O Cl = ½ Caporit,

0,003203 g S O_2 = 1 ccm $^n/_{10}$-Lösung.

Prinzipiell kann man zur Bestimmung ein geeignetes Lösungsvolumen nach Zusatz einiger ccm Jodkalium-Lösung als Indikator mit $^n/_{10}$- Na O Cl oder Caporit auf Blau-Umschlag titrieren. Dieser tritt ein, nachdem alles Sulfit oxydiert ist und ein weiterer Hypochlorit-Tropfen Jod aus Jodkalium entbindet. Faktisch werden ebenso wie bei der direkten Titrierung von Sulfit mit $^n/_{10}$-Jod infolge der beiläufigen Sulfit-Oxydation durch Luft etwas zu geringe Werte gefunden.

25 ccm Natriumsulfitlösung verbrauchten so direkt und ohne weitere Verdünnung titriert 24,97—25,13 ccm $^n/_{10}$-Caporit = 97,44 bis 98,06% des Kontroll-Sollwertes. Zugabe von lufthaltigem Wasser machte den Fehlwert natürlich noch größer.

Um Sulfit jodometrisch exakt zu bestimmen, läßt man bekanntlich die Sulfitlösung zur gesäuerten Jodlösung fließen, entweder bis zur Entfärbung titrierend, oder noch besser indirekt, d. h. einen Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückmessend.

Analog kam ich mit $^n/_{10}$-Caporit auf folgende Weise zu genauen Befunden:

I. 25 ccm $^n/_{10}$-Caporit werden im Erlenmeyerkolben mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt und nach Zugabe von ca. 1 g Jodkalium mit ca. 10 ccm verd. Salzsäure gesäuert. Sodann titriert man aus der Bürette mit der zu bestimmenden Sulfit-

lösung auf Entfärbung (Stärkelösung als Indikator). Sulfit-Sollverbrauch 25 ccm = 100%. Gefundener Verbrauch 24,98 ccm bis 25,02 ccm = 99,9—100,1%.

II. Zu 25 ccm $^n/_{10}$-Caporit läßt man aus der Pipette ein nicht mehr als 70 mg SO_2 enthaltendes Volumen der Sulfit- oder Schwefligsäure-Lösung zufließen, wobei man die Vorsicht gebraucht, die Pipettenspitze fast auf den Flüssigkeitsspiegel aufzusetzen. Dann versetzt man mit 0,2—0,5 g Jodkalium, macht salzsauer und titriert das durch Caporit-Ueberschuß entbundene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat.

$^n/_{10}$-Caporit-Verbrauch 20,62 bis 20,67 ccm
= 99,98 — 100,1%.
$^n/_{10}$-Caporit-Soll-Verbrauch 20,65 ccm = 100%.

Verfahren I entspricht quasi einer Bestimmung mit ex tempore hergestellter $^n/_{10}$-Jodlösung und ist gleich der direkten Jodometrie mit dem Nachteil behaftet, daß die Büretten-Füllung aus der zu analysierenden Lösung besteht, wobei während des Abtröpfelns etwas SO_2 flüchtig gehen kann.

Verfahren II vermeidet diese Fehlerquelle und ermöglicht außerdem eine beträchtliche Oekonomie an Jodkalium. Die Sulfitoxydation verläuft so glatt, daß nur wenige ccm $^n/_{10}$-Caporit überschüssig zu bleiben brauchen, deren Umsetzung nicht mehr als 0,1—0,2 g Jodkalium erfordert. In aufgeführter Versuchsreihe bin ich mit gutem Erfolg von 0,3 g bis auf 0,1 g herabgegangen.

Angewandt $^n/_{10}$-$Ca(OCl)_2$ ccm	Zugefügt Na_2SO_3-Lösg ccm	Zusatz von KJ g	Verbrauch von $^n/_{10}$-$Ca(OCl)_2$ ccm	Gefunden % des Sollwertes
26.625	25.0	0.3	20.675	100.1 %
26.625	25.0	0.2	20.665	100.05 %
26.625	25.0	0.1	20.645	100 %
10.694	10.0	0.1	7.749	100 %
10.694	10.0	0.1	7.749	100 %

Bestimmung von Sulfiden.

Die Bestimmung von Sulfiden mit $^n/_{10}$-Caporit sollte auf einer Oxydation derselben zu Schwefelsäure beruhen. Z. B.:

$$2\,Ca(OCl)_2 + H_2S = 2\,CaCl_2 + H_2SO_4$$
$$2\,Ca(OCl)_2 = 2\,O_2 = 4\,J_2.$$

Somit entspricht 1 Liter $\frac{n}{10}$ — $Ca(OCl)_2 = \frac{H_2S}{8 \times 10} = \frac{34.076}{80} = 0.42595$ g H_2S pro 1000 ccm,

1 ccm $^n/_{10}$-Caporit = 0,426 mg H_2S.

Versuche, wie sie O. Lemke[9]) mit $^n/_{10}$-Na O Cl und Chloramin anstellte, wiesen auf einen glatten Reaktionsverlauf hin. Ich fand bei gleichen Versuchen diese Tatsache bestätigt. Dabei wurde folgendermaßen verfahren: Zu 50 ccm $^n/_{10}$-Chloraminlösung werden 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mittels Pipette, welche ganz nahe über den Chloraminspiegel zu bringen ist, fließen gelassen. Nach gutem Umschwenken wird mit 5 ccm Natronlauge (offiz.) oder 10 ccm gesättigter Na H C O_3-Lösung alkalisiert. Nach 5 Minuten wird ½—1 g Jodkalium zugefügt, salzsauer gemacht und das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat titriert.

Angewandt	$^n/_{10}$-Lösungsverbrauch ccm = % des Sollwertes	Zugabe	Angewandte H_2 S-Lösg. ccm
25 ccm $^n/_{10}$-Chloramin	7.65 = 100 %	5 ccm Na OH off.	5.0
25 „ „	11.2 = 100 %	5 ccm Na OH off.	10.0
25 ccm $^n/_{10}$-Na OCl	11.8 = 100 %	10 ccm gesättigte Na H CO_3-Lösg.	10.0
25 „ „	11.7 = 100 %	„	10.0

So glatt die Versuche mit $^n/_{10}$-Natriumhypochlorit und Chloramin verliefen, so wenig befriedigende Ergebnisse zeitigten die Versuche mit $^n/_{10}$-Caporit.

Mit $^n/_{10}$-Caporit: 20—30—50 ccm $^n/_{10}$-Caporit wurden mit 5 ccm Natronlauge, 10 ccm gesättigter Natriumbikarbonat- oder Borax-Lösung alkalisiert. Dann wurden 5—20 ccm der fraglichen Untersuchungslösung unter der oben erwähnten Vorsichtsmaßregel hinzupipettiert. Die Stehdauer betrug jeweils 10 Minuten. Es wurde wie bei den Versuchen mit $^n/_{10}$-Na O Cl und Chloramin weiterbehandelt. Die Werte lagen jedoch im günstigsten Falle bei 75% des Sollwertes. Letzterer wurde vor und nach jeder Analyse jodometrisch festgelegt.

Da sich bei Zugabe des Sulfides stets eine Trübung zeigte, welche auch bei Säuerung nicht verschwand, lag die Vermutung nahe, daß H_2 S nur zu Schwefel und Wasser oxydiert würde:

$$O + H_2S = S + H_2O$$
$$H_2S = J_2$$
17,04 g H_2 S = 1 J
1,704 g H_2 S = $^1/_{10}$ Jod = 1 Liter $^n/_{10}$-Caporit
1,704 mg H_2 S = 1 ccm $^n/_{10}$-Caporit.

Die gefundenen Werte auf elementaren Schwefel berechnet lagen jedoch bei weitem zu hoch. Somit erwies sich diese Annahme als irrig. Es kann demnach also nur daran liegen, daß molekularer Schwefel bei der Oxydation ausfällt, der dann nur

[9]) Dissertation. Breslau 1926.

teilweise durch Caporit weiteroxydiert wird. (Ueberkrustung mit Gips?)

Zusammenfassend ergibt sich, daß Caporit zur Bestimmung von Sulfiden als ungeeignet anzusprechen ist.

Angewandt $n/_{10}$-$Ca(OCl)_2$ ccm	H_2S-Lösg. ccm	$n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm	Entspricht Sollwert % berechn. auf: SO_3	S	Zugabe: ccm	
30.0	20.0	11.57	37.34%	149.4%	5 ccm	Na OH off.
30.0	5.0	2 47	31.38%	127.8%	5 ccm	„
30.0	20.0	12.45	46.69%	186 8%	10 ccm	$NaHCO_3$
30.0	20.0	11.15	43.70%	174.0%	10 ccm	„
50.0	10.0	8.05	68.21%	272.9%	10 ccm	„
50.0	5.0	4.45	75.45%	301.6%	10 ccm	„
20.0	10.0	8.25	72 36%	289.5%	10 ccm	Na OH off.
50 0	10.0	7.45	65 36%	261 4%	10 ccm	„
30 0	10.0	6.24	49 37%	197.5%	10 ccm	Boraxlösg.
30.0	10 0	5.44	43.05%	172 2%	10 ccm	„
50.0	10,0	6 75	53.32%	213 3%	20 ccm	„
50.0	10 0	5.94	47.01%	188.0%	20 ccm	„

Bestimmung von Ammon-Verbindungen.

Auf die bekannte Umsetzung mit Natriumhypobromit haben E. Rupp und E. Rößler [10]) eine jodometrische Ammoniak-Bestimmung begründet. Man setzt mit reichlich „Bromlauge" an und mißt den Hypobromit-Ueberschuß mit $n/_{10}$-Thiosulfat zurück.

$2\,NH_3 + 3\,NaOBr = N_2 + 3\,H_2O + 3\,NaCl$,
$2\,NH_3 = 3$ Hypohalogenit $= 6$ Thiosulfat,
0,5677 mg NH_3 = 1 ccm $n/_{10}$-Thio
1,783 mg NH_4Cl = 1 ccm $n/_{10}$-Thio
2,202 mg $(NH_4)_2SO_4$ = 1 ccm $n/_{10}$-Thio.

Als wesentlich wurde dabei das Erfordernis einer möglichst ätzalkali-freien Bromlauge erkannt. Alkali-Ueberschuß beeinträchtigt die Genauigkeit vermutlich wegen Auftretens einer Nebenreaktion, wie als solche in der Literatur z. B. die Bildung von Stickoxydul vermerkt ist.

Bei meinen Bestimmungs-Versuchen mit $n/_{10}$-NaOCl und Caporit machte ich dieselbe Beobachtung. Die Analysenbefunde fielen in Neutralisator-freier Lösung zu hoch aus. Nach den an Calciumhypophosphit gemachten Erfahrungen schien ein Borsäure-Zusatz vorteilhaft.

Versuchsreihe mit Ammonchlorid; 10 ccm = 19,41 mg NH_4Cl = 10,9 ccm $n/_{10}$-Hypochlorit: Je 20 ccm $n/_{10}$-NaOCl wurden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, teils mit Borsäure, dann mit 5 ccm ,10 ccm der Ammonchloridlösung versetzt und nach verschieden langen Zeitfristen austitriert.

[10]) Archiv. d. Pharm. 243, 1905, 104.

NH_4 Cl-Lösung ccm	Borsäure-Zusatz	Stehdauer	$n/_{10}$-Na O Cl-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
10.0	—	5 Minuten	11.35 = 104.3 %
10 0	—	10 „	11.35 = 104.3 %
10.0	—	30 „	11.5 = 105.6 %
10.0	—	60 „	12.05 = 111 2 %
10.0	0.5 g	10 „	11.3 = 103.8 %
10.0	0.5 g	30 „	11.5 = 105.6 %
10.0	1.0 g	5 „	10.9 = 100 1 %
10.0	1.0 g	5 „	10.9 = 100.1 %
10.0	1 0 g	10 „	10.85 = 99.69 %
5.0	1.0 g	5 „	5.45 = 100 %
5.0	1 0 g	10 „	5.45 = 100 %

Ebensolche Versuchsreihe mit $n/_{10}$-Caporit:

NH_4 Cl-Lösung ccm	Borsäure-Zusatz	Stehdauer	$n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
10	—	5 Minuten	6.1 = 56.05 %
10	—	15 „	8.0 = 73.47 %
10	—	30 „	11.5 = 105.6 %
10	—	45 „	11.5 = 105.6 %
10	—	60 „	11.5 = 105.6 %
10	2.0 g	3 „	11.25 = 100 %
10	2.0 g	3 „	11.25 = 100 %
10	2.0 g	10 „	10.9 = 100 %
10	2.0 g	10 „	10 9 = 100 %

Analoge Reihen wurden mit Ammonsulfat und Ammoniaklösung durchgeführt. Ob $n/_{10}$-Na O Cl oder $n/_{10}$-Caporit angewendet wurde, blieb sich gleich. Trotzdem empfehle ich nur die Caporitlösung. Deren p_H-Wert ist der Herstellung und der geringen Calciumhydroxyd-Löslichkeit entsprechend konstant. Daher kann auch der Borsäure-Zusatz immer gleich groß gehalten werden. Die p_H-Zahl der Natriumhypochloritlösung wird je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Aetznatrons und dergl. differieren und läßt sich deshalb nicht mit stets gleicher Borsäure-Menge auf den Optimalwert bringen.

Ammonsulfat. Angewendet 20 ccm $n/_{10}$-Caporit, 10 ccm Ammonsulfatlösung = 0,02202 g $(NH_4)_2SO_4$ = 10,0 ccm $n/_{10}$-Caporit = 100 %.

Borsäure-Zusatz	Stehdauer	$n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm % des Sollwertes
2 g	2 Minuten	9.8 = 97 83 %
2 g	3 „	10.0 = 100 %
2 g	3 „	9.95 = 99.28 %
2 g	3 „	10.0 = 100 %
2 g	3 „	10.2 = 101 7 %

Ammoniak: 10 ccm Lösung = 0,00808 g NH_3 = 14,24 ccm $n/_{10}$-Caporit = 100%.

Angewendet		Borsäure-Zusatz	Stehdauer	$n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
$n/_{10}$-Caporit ccm	NH_3-Lösg. ccm			
20	10	2 g	5 Minuten	4.13 = 29 %
20	5	2 g	3 „	7.16 = 100.3 %
20	5	2 g	3 „	7.12 = 100 %
20	5	2 g	3 „	7.12 = 100 %
20	5	2 g	3 „	7.13 = 100.1 %
20	5	2 g	3 „	7.14 = 100.1 %
20	10	2 g	3 „	15.02 = 105.4 %
20	10	2 g	3 „	15.02 = 105.4 %
30	10	2 g	3 „	15.15 = 106.3 %
30	10	2 g	3 „	14.89 = 104.3 %
30	10	2 g	3 „	15.15 = 106.3 %
20	10	2 g	5 „	14.83 = 104.1 %
20	10	2 g	5 „	14.93 = 104.7 ½

Zusammenfassend ergibt sich folgende

$NH_4^{\cdot}$-Bestimmung mit $n/_{10}$-Caporit.

Zu 25 ccm $n/_{10}$-Caporitlösung und ca. 25 ccm Wasser fügt man 2 g Borsäure und läßt nach deren annähernder Lösung ein bis 1 ctg $NH_4^{\cdot}$ enthaltendes Volumen der Ammoniak- bezw. neutralen Ammonsalz-Lösung unter Umschwenken zufließen. Nach 3—5 Minuten langer Stehdauer versetzt man mit 0,5—1 g Jodkalium und säuert sofort hinterher mit 5—10 ccm verd. Salzsäure an. Etwa eine Minute hernach titriert man mit $n/_{10}$-Thiosulfat den Caporit-Ueberschuß zurück. (1 ccm $n/_{10}$-Caporit = 0,006011 g $NH_4^{\cdot}$)

Versuchsreihe mit Chloramin.

Chloraminlösung reagiert auf Ammoniakzusatz unter allmählicher Entwickelung eines farblosen Gases. So war kein Zweifel, daß der Vorgang dem der Hypochlorite entspricht, aber träger verläuft.

$2\,NH_3 = 3\,NaOCl = 3$ Chloramin $= 6$ Thiosulfat,
0,5677 mg NH_3 = 1 ccm $n/_{10}$-Chloramin,
0,6011 mg $NH_4^{\cdot}$ = 1 ccm $n/_{10}$-Chloramin.

Zur Ermittelung der erforderlichen Reaktionsdauer und des geeigneten Mediums wurden 20 bezw. 25 ccm $n/_{10}$-Chloramin mit 10 ccm Ammonsulfatlösung = 0,02325 g $(NH_4)_2SO_4$ teils direkt, teils bei Gegenwart von Borsäure angesetzt und nach verschieden langen Zeitfristen wie üblich austitriert.

Dabei ergaben sich auch wieder günstigere Werte bei Zugabe von Borsäure. Letztere verlangte zwar eine etwas längere Einwirkungsdauer, brachte dafür aber unter sich konstantere und genauere Werte. Jedoch konnte im allgemeinen der Sollwert nur in etwa angenäherten Ergebnissen erreicht werden, so daß eine Bestimmung von Ammoniumsalzen mit Chloramin nicht empfehlenswert ist.

Borsäure-Zusatz	Stehdauer	$^n/_{10}$-Chloramin-Verbrauch ccm = % des Sollwertes	Sollwert
—	sofort titriert	0 5 = 4.73 %	
—	2 Minuten	1 95 = 18.45 %	
—	3 „	2.8 = 26.54 %	
—	5 „	7.85 = 76.1 %	
—	10 „	9.35 = 88.55 %	23.25 mg
—	10 „	9 45 = 89.55 %	$(NH_4)_2 SO_4$
—	10 „	9 15 = 86.73 %	
—	10 „	9.4 = 89.10 %	
—	10 „	11 0 = 104.8 %	
—	15 „	11.1 = 105.3 %	
—	15 „	12 1 = 114.7 %	
1.0 g $H_3 BO_3$	10 „	7 4 = 73.85 %	
1.0 g „	20 „	9.35 = 93.3 %	
1.0 g „	30 „	10 1 = 100.8 %	
1.0 g „	30 „	10 13 = 101.1 %	22 07 mg
1.0 g „	30 „	10.08 = 100.5 %	$(NH_4)_2 SO_4$
1.0 g „	30 „	10 5 = 104.6 %	
2.0 g „	15 „	10 1 = 106.8 %	
2 0 g „	15 „	10.3 = 103 2 %	

Harnstoff-Bestimmung.

Die Bestimmung des Harnstoffs durch Messung des mit Bromlauge entwickelten Stickstoff-Volumens spielt in der physiologisch-chemischen Methodik eine große Rolle. Das Verfahren liefert keine stöchiometrisch exakten aber doch praktisch durchaus befriedigenden Werte. Die Reaktion verläuft also in dem zur Absorption der Kohlensäure nötigen alkalischen Medium nicht ganz rein nach:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 3\,Na\,O\,Cl = CO_2 + N_2 + 2\,H_2O + 3\,Na\,Cl$$

$$CO_2 + Na\,OH = Na\,H\,CO_3)$$

1 Harnstoff = 3 Hypohalogenit

1 mg Harnstoff = 1 ccm $^n/_{10}$-Hypohalogenit.

Die Bestimmung mit Bromlauge auf titrimetrischer Grundlage gelingt nach E. Rupp und E. Rößler[11]) am befriedigensten derart, daß 5 ccm Harnstofflösung, die bis 0,03 g CO $(NH_2)_2$ enthalten, mit 1 Tropfen Schwefelsäure versetzt und dann unter Umschütteln zu 50 ccm Bromlauge gegeben werden. Nach 2½ Stunden wird salzsauer gemacht, Jodkalium zugefügt und mit $^n/_{10}$-Thiosulfat das überschüssige Hypobromit titriert.

Für meine Versuche mit Anwendung von $^n/_{10}$-Na O Cl und $^n/_{10}$-Caporit ergab sich daraus der Hinweis, die Hypochloritlösung anzusäuern.

Ich beschränke mich auf die Wiedergabe der Caporitreihe, da Natriumhypochlorit sich ganz gleich verhält. Die angewandte Harnstofflösung enthielt 1,101 g im Liter.

[11]) Dissertation, Freiburg 1904, Seite 44.

Angewendet		Borsäure-Zugabe	Stehdauer	$n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
$n/_{10}$-Caporit ccm	Harnstoff-lösg. ccm			
20	10	—	30 Minuten	3.65 = 33.12 %
20	10	2 g	15 „	8.15 = 74.05 %
20	10	2 g	30 „	9.95 = 90.38 %
20	10	2 g	35 „	10.95 = 99.46 %
20	10	2 g	45 „	11.02 = 100 %
20	10	2 g	45 „	11.05 = 100.3 %
20	10	2 g	45 „	11.2 = 101.9 %
20	10	2 g	45 „	10.9 = 99.18 %
20	10	2 g	45 „	10.9 = 99.18 %
20	10	2 g	50 „	10.92 = 99.46 %
20	10	2 g	50 „	11.02 = 100 %
20	10	2 g	60 „	11.1 = 100.8 %
20	5	2 g	45 „	6.5 = 118.20 %
20	5	2 g	45 „	6.15 = 111.8 %
20	5	2 g	45 „	6.05 = 110 %
20	5	2 g	45 „	6.35 = 115.5 %
10	5	1 g	45 „	3.65 = 65.33 %
10	5	1 g	45 „	2.75 = 50 %
10	5	2 g	45 „	4.5 = 81.65 %
10	5	2 g	45 „	4.65 = 84.39 %

Die Ergebnisse sind unbefriedigend. Gut stimmende Befunde lassen sich nur bei einiger Uebereinstimmung der obwaltenden Konzentrations-Verhältnisse etc. reproduzieren. Das Verfahren kann daher nicht empfohlen werden.

Verhalten von Chloramin gegen Harnstoff.

Chloramin verhält sich gegen Harnstoff fast völlig indifferent. Selbst bei einer Einwirkungsdauer von 18 Stunden erreichte ich nur etwa 17 % des Sollwertes. Die Versuchsanordnung war analog derjenigen mit $n/_{10}$-Caporit. Der Sollwert verlangte einen Verbrauch von 11,02 ccm $n/_{10}$-Chloramin = 100%.

Angewendet		$n/_{10}$-Chloramin-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
$n/_{10}$-Chloramin ccm	Harnstoff-Lösg. ccm	
20	10	— = —
20	10	0.05 = —
20	10	0.15 = —
20	10	0.5 = —
20	10	1.9 = 17.24 %
20	10	1.9 = 17.24 %
20	5	1.5 = 13.61 %
40	10	1.7 = 15.42 %

Oxalsäure-Bestimmung.

Die Wirkung ausgesprochen saurer Lösungen von Caporit und Natriumhypochlorit muß der von freier Unterchlorigsäure bezw. von Chlor entsprechen. Ließen sich solche Lösungen über eine genügend lange Reaktionsfrist titerkonstant erhalten, so war das oxydimetr. Verwendungs-Bereich des Caporits noch erheblich weiter dehnbar. Ich prüfte dazu die Bestimmbarkeit von Oxalsäure, die gegen neutrale und alkalische Hypochloritlösung inaktiv ist, durch Unterchlorigsäure und Chlor aber zu Kohlensäure verbrannt wird.

$$H\,Cl\,O + C_2\,O_4\,H_2 = 2\,C\,O_2 + H_2\,O + H\,Cl$$
$$Cl_2 + C_2\,O_4\,H_2 = 2\,C\,O_2 + 2\,H\,Cl$$

1 Oxalsäure = 1 H Cl O = 2 Cl = 2 Thiosulfat
0.06302 g $C_2\,O_4\,H_2$ = 1 ccm $^n/_{10}$-Caporit und Thiosulfat.

Als Versuchsmaterial diente eine Kaliumoxalat-Lösung, die nach Permanganat-Kontrolle einem Gehalt von 9,672 g $C_2\,O_4\,K_2$ im Liter entsprach.

10 ccm dieser Lösung wurden in gut schließender Glasstopfenflasche mit 20 bis 25 ccm $^n/_{10}$-Hypochlorit gemischt und mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt. Dann wurde teilweise mit Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure gesäuert und wohlverschlossen im Dunkeln verschieden lang stehen gelassen. Zur Titration wurde ½—1 g Jodkalium zugegeben, möglichst rasch wieder verschlossen und tüchtig durchgeschüttelt, um etwa trotz der ursprünglichen starken Verdünnung in die Flaschenatmosphäre entwichenes Chlor zu binden. Nachdem Stopfen und Flaschenhals noch mit etwa 10 ccm verd. Salzsäure nachgespült waren, wurde mit $^n/_{10}$-Thiosulfat austitriert.

Natriumhypochlorit-Reihe:

Säurerung	Reaktionsfrist	$^n/_{10}$-Na O Cl-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
—	$^1/_2$ Stunde	kein Verbrauch
10 ccm $CH_3\,COOH$	1 „	10.45 = 99.46 %
10 „ „	1 „	10.5 = 100 %
10 „ „	$^1/_2$ „	10.2 = 97.14 %
5 „ „	15 „	10.6 = 100.9 %
5 „ „	15 „	10.6 = 100.9 %
10 „ „	15 „	10.9 = 103.8 %
10 „ „	15 „	10.9 = 103.8 %
5 ccm HCl dil.	$^1/_2$ „	7.9 = 75.25 %
5 „ „	1 „	9.7 = 92.43 %
10 ccm H Cl	1¼ „	5.8 = 55.24 %
10 „ „	1¼ „	5,1 = 48.57 %
10 ccm $H_2\,SO_4$ dil.	1¼ „	10.5 = 100 %
10 „ „	1¼ „	10.5 = 100 %

Caporit-Reihe

Säuerung	Reaktionsfrist	$^n/_{10}$-Caporit-Verbrauch ccm = % des Sollwertes
5 ccm H Cl dil.	1 Stunde	8.55 = 81.42%
10 „ „	1 „	3.25 = 29.24%
30 ccm H_3PO_4	15 Minuten	10.5 = 100 %
30 „ „	30 „	10.5 = 100 %
30 „ „	60 „	10.5 = 100 %
10 ccm H_2SO_4 dil.	15 „	10.35 = 98.56%
10 „ „	30 „	10.4 = 99.0 %
10 „ „	60 „	10.5 = 100 %

Die Befunde sprechen für die Brauchbarkeit des Bestimmungsprinzips, vorausgesetzt, daß als Säuerungsmittel Phosphorsäure oder verdünnte Schwefelsäure angewendet wird. Auch Essigsäure ist brauchbar, wird aber schwieriger zu kontrollierender Reinheit wegen besser gemieden werden.

Ganz ungeeignet ist Salzsäure, deren Anwendung schwankende und immer zu niedrige Werte liefert. Ich erblicke den Grund in einem gewissen unvermeidlichen Gehalt des Hypochlorits an Chlorat. Sehr verdünnt salzsaure Lösung entbindet hieraus ganz allmählich Chlor. Bestimmt man also z. B. Chlorkalk in der Weise, daß man nach Salzsäuerung alsbald Jodkalium zugibt und mit Thiosulfat titriert, so findet man den reinen Hypochlorit-Wert, läßt man dagegen vor der Titration längere Zeit stehen, so wird mehr oder weniger Chlorat mittitriert. Es ist also im vorliegenden Falle der Titer der $^n/_{10}$-Hypochloritlösung sofort nach Salzsäuerung bestimmt ein niedriger als nach längerer Stehdauer. D. h. die nötige Titerkonstanz geht in salzsaurer Lösung verloren.

Formaldehyd-Bestimmung.

Die jodometrische Formol-Titration des Deutschen Arzneibuches ist ein ziemlich kostspieliges Verfahren. Jeder Einzel-Versuch erfordert 50 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung = 0,65g Jod und 1 g Jodkalium. Chlorometrisch kann man recht gut mit ½ g Jodkalium auskommen.

Ueber die Ausführungsweise mit Natriumhypochlorit hat J. Bicskei [12]) berichtet, über jene mit $^n/_{10}$-Chloramin F. Lewy (l. c.). Zu letzterer ist bemerkenswert, daß Chloramin als solches nur unbrauchbar träge auf Formol einwirkt. Setzt man aber von vornherein etwas Jodkalium zu, so erfährt die Oxydation zu Ameisensäure eine derartige Beschleunigung, daß 15 Minuten Reaktionsdauer genügen.

[12]) Zeitschr. anorg. Ch 161, 309

Meine Versuchsreihen tun die gute Brauchbarkeit der $^{n}/_{10}$-Caporitlösung dar.

Nach $HCHO + O = HCOOH$

entspricht 1 $Ca\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}$ 2 Formaldehyd

0,0015 g Formaldehyd = 1 ccm $^{n}/_{10}$-Caporit. Versuchsmaterial: 10 g offizineller Formaldehydlösung wurden zum Liter verdünnt. 10 ccm der Verdünnung verbrauchten nach jodometrischer Kontrollanalyse 24,25 ccm $^{n}/_{10}$-Jod = 0,036375 g HCHO.

10 ccm Formolverdünnung wurden mit 0,5 - 1 g Jodkalium versetzt und dazu 50 ccm der $^{n}/_{10}$-Caporitlösung pipettiert. Nach Zusatz von 0—10 ccm Natronlauge wurde verschieden lange stehen gelassen und nach Salzsäuerung das ausgeschiedene Jod mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfat gemessen.

Zugabe: Jodkalium Gramm	Zugabe Na OH (15%ig	Stehdauer Minuten	$^{n}/_{10}$-Caporit-Verbrauch (Soll 24.25 ccm)
1.0	—	20	24.1 ccm
1.0	1	20	24.2 „
1.0	2.5	20	24.25 „
1.0	5	20	24.25 „
1.0	5	20	24.3 „
1.0	10	10	15.0 „
1.0	10	15	24.2 „
1.0	10	20	24.3 „
1.0	10	30	24.3 „
0.8	5	20	24.3 „
0.5	5	20	24.25 „

Die Tabelle zeigt, daß 5 ccm Lauge (15%ig) völlig ausreichend sind. Die Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur betrage 20 Minuten.

Versuchsreihen ohne Jodkalium-Vorgabe:

I. 10 ccm Formol-Verdünnung, dazu unter Umschwenken 50 ccm $^{n}/_{10}$-Caporit, nach 0—10 Minuten Kaliumjodid und Salzsäure beigegeben, dann austitriert.

Stehdauer Minuten	$^{n}/_{10}$-Caporit-Verbrauch (Soll = 28.33 ccm)
0	6.45 ccm
5	10.50 „
10	22.10 „
15	22.30 „
20	23.15 „

II. 50 ccm $^{n}/_{10}$-Caporit + 5 ccm Na O H (15%ig) unter Umschwenken 10 ccm Formolverdünnung zugesetzt, wie oben weiterbehandelt.

Stehdauer Minuten	$^{n}/_{10}$-Caporit-Verbrauch Sollwert : 28,33 ccm
—	26.25 ccm
5	27.50 „
10	27.60 „
15	27.75 „
30	27.98 „
60	27.98 „
3 Stunden	27.98 „

Man ersieht, daß Vorgabe von etwas Jodkalium auch bei der Bestimmung mit $^{n}/_{10}$-Caporit angezeigt ist.

Zur Gehaltsbestimmung der offizinellen Formaldehydlösung verdünnt man 10 g derselben zum Liter und setzt 10 ccm dieser Verdünnung mit 50 ccm $^{n}/_{10}$-Caporit, ca. 5 ccm Lauge (15%ig) und 0,5 g Jodkalium in Reaktion. Nach 20 Minuten macht man salzsauer und titriert mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfat aus.

Zur Bestimmung der „Chlorzahl" von Wässern

V. Froboese [13]) empfiehlt, die Ermittelung des Verunreinigungsgrades von Gebrauchswässern mit Permanganat nach Kubel-Tiemann durch eine Verkochung mit zehntelnormal-alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung zu ergänzen. Der Verbrauchswert ausgedrückt in Milligrammen Cl für 1 Liter heißt die Chlorzahl des Wassers. Es ist genau so zu verfahren:

„100 ccm Wasser werden im Jenaer-Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Javellescher Lauge, die 20 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat und 20 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure entsprechen, versetzt. Der Kolben wird darauf auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage erhitzt, wobei die Flüssigkeit nach 5—5½ Minuten zu sieden beginnen muß. Genau 15 Minuten nach Beginn des Erwärmens wird der Kolben vom Netz genommen, sofort 2 ccm 10%ige Jodkaliumlösung zugefügt und der Kolben in schräger Stellung in kaltes Wasser gebracht. Nach völligem Abkühlen werden 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. H Cl vom spez. Gew. 1,124 + 2 Vol. H_2 O) zugefügt, und es wird mit $^{n}/_{50}$-Thiosulfat und Stärke wie üblich titriert. Das Ergebnis wird auf 1 Liter Wasser umgerechnet. Ist a die Anzahl Kubikzentimeter $^{n}/_{50}$-Thiosulfat, die 20 ccm Javellescher Lauge entsprechen, und b die Anzahl Kubikzentimeter $^{n}/_{50}$-Thiosulfat, die zur Titration der gekochten Wasserprobe verbraucht worden sind, so berechnet sich die Chlorzahl des Wassers zu: (a—b) · 0,709 · 10 mg Cl pro Liter."

[13]) Froboese: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt Bd. 52, S. 221

Der Hypochlorit-Titerrückgang bei Siedehitze wird durch eine ebenso behandelte „Blindprobe" mit 100 ccm destilliertem Wasser ermittelt. Von stark verunreinigten Wässern verkocht man nur 10—25—50 ccm nach Volumenergänzung auf 100 ccm.

Ich habe nach dieser Vorschrift die Chlorzahl von Teichwasser und Abwasser mit entsprechend eingestellter und alkalisierter Natriumhypochlorit- und Caporit-Lösung bestimmt.

I. Abwasser der Breslauer Kanalisation.

Angewandtes Rohwasser-volumen	Chlorzahl gefunden	
	mit $n/_{50}$-Na O Cl	mit $n/_{50}$-Caporit
50 ccm	1010.0	888.0
50 „	1010.0	916.0
50 „	1010.0	803.0
50 „	989.0	786.0
50 „	989.0	803.0
50 „	989.0	819.0
50 „	989.0	818.0
25 „	2105.0	1718 0
25 „	2105.0	1816.0
25 „	2105.0	1718.0
10 „	3069.0	2733.0

II. Teichwasser des Schwimmbades Leerbeutel.

Angewandtes Rohwasser-volumen	Chlorzahl gefunden	
	mit $n/_{50}$-Na O Cl	mit $n/_{50}$-Caporit
50 ccm	28.36	28.36
50 „	28.36	28.36
50 „	28.36	28.36
50 „	28.36	28.36
100 „	26.59	26.59

Wie ersichtlich stehen bei dem Teichwasser mit niedriger Chlorzahl die Na O Cl- und Caporit-Werte in sehr guter Uebereinstimmung, bei dem Abwasser mit hoher Chlorzahl nur in annähernder Uebereinstimmung. Was F. Egger [14]) schon für Natriumhypochlorit nachgewiesen hat, gilt auch für Caporit:

„In der Abwasseranalyse sind die Werte für die Chlorzahl in ihrer Höhe außerordentlich stark von den angewendeten Abwasser- und Oxydationsmittelmengen abhängig. Bei hohem Oxydationsmittelüberschuß erhält man einen um ein Vielfaches höheren Wert für die Chlorzahl als bei geringerem Ueberschuß."

[14]) Jahrbuch vom Wasser II. Seite 56

Dieses sehr bedenkliche Phänomen läßt den Wert der Chlorzahl, einerlei ob mit Na O Cl oder Caporit ermittelt, zunächst noch recht problematisch erscheinen. H. Bach und K. Gläser[15]) glaubten, das Hypochlorit durch Chloramin ersetzen zu können, indem sie gleiche Wirkungs-Geschwindigkeit bei der Oxydation voraussetzten. Der schon von F. Egger (l. c.) geführte Nachweis, daß die so ermittelten Chlorzahlen sehr viel niedriger liegen, steht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von mir ausgeführter Versuchsreihen.

Die „Chlor-Zahl" ist etwas völlig anderes als die „Chloramin-Zahl".

[15] Zeitschrift f. angew. Ch. 40. 1115

Lebenslauf.

Am 19. November 1903 in Frankfurt a. M. als Sohn des Apothekers Hans Jacobs geboren, besuchte ich in Bad Kreuznach/Nahe die Volksschule und von 1914—1923 das staatl. Gymnasium. Nach dem Abitur trat ich dortselbst in die väterliche Apotheke ein, in welcher ich ein Jahr als Praktikant tätig war. Das zweite Praktikanten-Jahr absolvierte ich in der Apotheke des Herrn Apothekers Dr. Lorch zu Oberwesel (Rhein) und legte 1925 vor der Prüfungskommission in Koblenz das pharm. Vorexamen ab. Im anschließenden Assistenten-Jahre arbeitete ich wieder in der väterlichen Apotheke zu Bad Kreuznach/Nahe. Dann widmete ich mich dem Studium, von welchem ich 2 Semester in Freiburg i. Brsg. und 2 Semester in Halle (Saale) verbrachte. Dort bestand ich im Herbst 1928 die pharm. Staatsprüfung. Von meinem fünften Semester an studierte ich zu meiner weiteren Ausbildung an dem pharm. Institut der Universität Breslau.

Meine Lehrer waren: Bederke, Buder, Herz, Hertz (Halle), Hoffmann, Karsten, v. Lingelsheim, Mie, Montfort, Oltmanns, Rojahn, Rupp, Schäfer, Sörgel, Staudinger und Vorländer.

Allen meinen verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle nochmals meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen, vor allem aber Herrn Prof. Dr. Rupp für die Anregung zu vorliegender Arbeit und die stets entgegenkommende Beratung bei ihrer Anfertigung.

Kurt Jacobs.